

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SCHWEITZER, Klaus  
Patentanwaltskanzlei Zounek  
Industreipark Kalle-Albert  
D-65174 Wiesbaden  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)

16 July 1998 (16.07.98)

Applicant's or agent's file reference

96/K308

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP97/05890

International filing date (day/month/year)

24 October 1997 (24.10.97)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒

the applicant

☐

the inventor

☐

the agent

☐

the common representative

Name and Address

KALLE NALO GMBH  
Rheingastrasse 190-196  
D-65203 Wiesbaden  
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐

the person

☒

the name

☐

the address

☐

the nationality

☐

the residence

Name and Address

KALLE NALO GMBH & CO. KG  
Rheingastrasse 190-196  
D-65203 Wiesbaden  
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒

the receiving Office

☐

the designated Offices concerned

☐

the International Searching Authority

☒

the elected Offices concerned

☒

the International Preliminary Examining Authority

☐

other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Céline Faust

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

## INTERNET COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 29 June 1998 (29.06.98)	
<b>International application No.</b> PCT/EP97/05890	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 96/K308
<b>International filing date</b> (day/month/year) 24 October 1997 (24.10.97)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 02 November 1996 (02.11.96)
<b>Applicant</b> DELIUS, Ulrich	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

28 May 1998 (28.05.98)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	<b>Authorized officer</b>  Nicola Wolff
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

SCHWEITZER, Klaus  
Patentanwaltskanzlei Zounnek  
Industriepark Kalle-Albert  
D-65174 Wiesbaden  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 29 June 1998 (29.06.98)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 96/K308	
International application No. PCT/EP97/05890	International filing date (day/month/year) 24 October 1997 (24.10.97)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant      ☐ the inventor      ☒ the agent      ☐ the common representative

Name and Address SCHWEITZER, Klaus Hoechst Aktiengesellschaft Patent- und Lizenzabteilung Industriepark Kalle-Albert D-65174 Wiesbaden Germany	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. 0611/ 962-8686	
	Facsimile No. 0611/ 962-9205	
	Teleprinter No.	

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person      ☒ the name      ☐ the address      ☐ the nationality      ☐ the residence

Name and Address SCHWEITZER, Klaus Patentanwaltskanzlei Zounnek Industriepark Kalle-Albert D-65174 Wiesbaden Germany	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. 0611/ 962-8686	
	Facsimile No. 0611/ 962-9205	
	Teleprinter No.	

## 3. Further observations, if necessary:

**The indication of a new name of the firm of agents given on the Demand (Form PCT/IPEA/401) has been considered as a request for recording a change under PCT Rule 92bis. In case of disagreement the International Bureau should be notified immediately.**

## 4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Nicola Wolff Telephone No.: (41-22) 338.83.38
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------

## PCT INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

11 May 1999 (11.05.99)

International application No.

PCT/EP97/05890

International filing date (day/month/year)

24 October 1997 (24.10.97)

Applicant

KALLE NALO GMBH &amp; CO. KG et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

\_\_\_\_\_ copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Nestor Santesso

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 96/K308	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP97/05890	International filing date (day/month/year) 24 October 1997 (24.10.1997)	Priority date (day/month/year) 02 November 1996 (02.11.1996)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A22C 13/00		
Applicant KALLE NALO GMBH & CO. KG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 28 May 1998 (28.05.1998)	Date of completion of this report 13 November 1998 (13.11.1998)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer  Telephone No. 49-89-2399-0

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No.

PCT/EP97/05890

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1,2,5-15, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages 3,4, filed with the letter of 15 October 1998 (15.10.1998),  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-11, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

1). The subject matter of Claims 1-11 is novel (PCT Article 33(2)) since none of formulas I, II and III are disclosed in the prior art in conjunction with biaxially stretched, thermoset tubular seamless foodstuff skins.

2.) EP-A-0 065 278 (D1) (see claims and especially page 9, line 11 to page 10, line 22) discloses that polyamide skins have increased shrinkability. However, the objective technical problem addressed by the present application vis-à-vis D1 can be seen in the provision of polyamide films which in addition have a greater residual elasticity, i.e. counterbalance the deficiency in restoring force after shrinkage. This is accomplished by the claimed polyamides and cannot be derived from the prior art.

The conditions of PCT Article 33(3) are therefore met.



# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>96/K308</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 97/05890</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>24/10/1997</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>02/11/1996</b>
Anmelder <b>KALLE NALO GMBH et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nichtrecherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,
  - ☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
  - ☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
    - ☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
  - ☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung
  - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
  - ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung
  - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
  - ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:  
Abb. Nr. --- ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen ☐ keine der Abb.  
☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.  
☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

17 NOV 1998

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 96/K308	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/05890	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/10/1997	Priority date (Tag/Monat/Jahr) 02/11/1996
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A22C13/00		
Anmelder KALLE NALO GMBH & CO. KG		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  28/05/1998	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  13. 11. 98
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Weber, G  Telefon (+49-89) 2399-8656 

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/05890

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1,2,5-15 ursprüngliche Fassung

3,4 eingegangen am 17/10/1998 mit Schreiben vom 15/10/1998

### Patentansprüche, Nr.:

1-11 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung, Seiten:

☐ Ansprüche, Nr.:

☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1-11  
Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche 1-11  
Nein: Ansprüche

Gewerblich Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-11  
Nein: Ansprüche

**2. Unterlagen und Erklärungen**

**siehe Beiblatt**

**ad V:**

1). Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 11 ist neu (Artikel 33(2) PCT) da keine der Formeln I, II und III im Zusammenhang mit biaxial verstreckten und thermofixierten, schlauchförmigen, nahtlosen Nahrungsmittelhüllen im Stand der Technik offenbart sind.

2). D1 = EP-A-0065278 (siehe Ansprüche und insbesondere Seite 9, Zeile 11 bis Seite 10, Zeile 22) offenbart zwar, daß Polyamidhüllen eine erhöhte Schrumpffähigkeit aufweisen. Die objektive technische Aufgabe vorliegender Anmeldung gegenüber der D1 kann jedoch in der zur Verfügungstellung von Polyamidfolien gesehen werden, die zusätzlich eine höhere Restelastizität aufweisen; d.h. den Mangel an Rückstellkraft nach dem Schrumpfen ausgleichen. Dies wird von den erfindungsgemäßen Polyamiden erreicht und ist dem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

Die Bestimmungen des Artikel 33(3) PCT sind daher erfüllt.

und einem Ester dieser Carbonsäure mit einem (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkanol. Diese Hülle zeigt nach dem Anschneiden der Wurst eine verminderte Neigung zum Weiterreißen. Den gleichen Vorteil soll die Polyamidhülle gemäß der DE-A 32 27 945 (= US-A 4 560 520 und 4 601 929) aufweisen.

5

10

In der EP-A 0 065 278 ist eine ein- oder mehrschichtige, schrumpffähige Flachfolie offenbart, bei der die Schicht bzw. mindestens eine Schicht aus Polyamid besteht. Die Polyamidschicht enthält ein lineares, aliphatisches (Co-)Polyamid sowie ein teilaromatisches (Co-)Polyamid. Das lineare, aliphatische (Co-)Polyamid kann teilweise oder vollständig ersetzt sein durch eine elastomere Komponente, wie Polybutadien, Polyurethankautschuk oder Nitrilkautschuk. Die Folie wird zusätzlich verstreckt, jedoch nicht thermofixiert, denn sie soll eine hohe Schrumpffähigkeit und hohe Schrumpfkraft aufweisen. Diese Eigenschaften werden von der speziellen Polymerkombination in der Polyamidschicht bewirkt.

15

20

25

Damit die fertigen Koch- und Brühwürste bei der Lagerung möglichst wenig Gewicht verlieren, ist auch bei den Hüllen aus thermoplastischen Kunststoffen eine möglichst geringe Durchlässigkeit für Wasser oder Wasserdampf erwünscht. Viele Polyamide können jedoch bis zu 10 Gew.-% an Wasser aufnehmen. Reine Polyamidhüllen sind daher weniger geeignet. Um diesen Nachteil auszugleichen, wurden mehrschichtige Hüllen entwickelt, die zusätzlich (mindestens) eine Schicht aus einem wasserdampfundurchlässigen Polymer enthalten. So besteht die biaxial verstreckte Hülle gemäß der EP-A 573 306 aus einer mittleren Polyamidschicht sowie einer inneren und einer äußeren Schicht aus einem wasserdampfsperrenden Polymer, z.B. einem Polyolefin. In der DE-A 40 17 046 ist ebenfalls eine dreischichtige, biaxial verstreckte und thermofixierte Hülle offenbart. Hier besteht die äußere Schicht aus aliphatischem Polyamid und/oder Copolyamid, die mittlere aus Polyolefin und einer haftvermittelnden Komponente und die innere aus aliphatischem und/oder teilaromatischem (Co-)Polyamid.

30

Beim Erhitzen auf Temperaturen von etwa 80 °C oder mehr, wie sie beim Brühen der Wurst erreicht werden, beginnen die Hüllen zu schrumpfen. Durch diesen Thermoschrumpf vermindert sich der Umfang der Hülle allgemein um 5 bis 20%. Das Ausmaß der Kontraktion hängt dabei auch von den Bedingungen bei der

vorangegangenen Thermofixierung ab. Üblicherweise findet während der Thermofixierung bereits eine Querschrumpfung des Schlauches von bis zu 40% statt. Gleichzeitig wird der Durchmesser des Schlauches gleichmäßiger. Beim Brühen der Wurst setzt der Thermoschrumpf praktisch sofort ein. Das führt dazu, daß die Spannung der Hülle zu Beginn des Brühvorgangs am größten ist, während das Brät in dieser Phase noch expandiert. Dadurch kann eine bleibende Verdehnung der Hülle eintreten, die dazu führt, daß deren Spannung in der abgekühlten Wurst nicht mehr ausreicht. Hinzu kommt, daß Schichten aus orientiertem Polyamid nur eine relativ geringe Restelastizität besitzen.

Bei der Wurstherstellung in industriellem Maßstab wird dieses Problem gelöst, indem man das Brät unter hohem Druck einfüllt. Üblich ist, je nach Kaliber der Wursthülle, ein Fülldruck von 20 bis 40 kPa. Dafür sind jedoch speziell konstruierte Füllmaschinen erforderlich. Auf diese Weise wird eine erste (teil-)elastische Aufdehnung der Hülle erreicht. Die dabei entstehende Rückstellkraft wird - wie auch die Thermoschrumpfkraft - während des Brühens teilweise abgebaut. Die verbleibende Kraft reicht dann in der Regel gerade noch aus, um ein straffes und faltenfreies Anliegen der Hülle zu gewährleisten.

Ohne spezielle Füllmaschinen läßt sich ein hoher Fülldruck jedoch nicht erreichen. Manuell abgefüllte Polyamidhüllen sind daher nach dem Brühen und Abkühlen meist faltig und wenig ansehnlich. Daher werden im handwerklichen Bereich nach wie vor die eingangs beschriebenen innenbeschichteten Cellulosehüllen eingesetzt.

Es bestand daher die Aufgabe, eine durch Blasextrusion aus thermoplastischen Kunststoffen herstellbare Hülle für Koch- und Brühwürste zu entwickeln, die auch dann faltenfrei anliegt, wenn das Brät drucklos oder mit wenig Druck eingefüllt wurde, also per Hand und ohne Verwendung von speziellen Füllmaschinen.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine biaxial verstreckte und thermofixierte, schlauchförmige, nahtlose, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle, bei der die Schicht bzw. bei Mehrschichthüllen mindestens eine der Schichten ein Blockcopolymer mit "harten", aliphatischen Polyamidblöcken und "weichen", aliphatischen Polyetherblöcken enthält, das einer der Formeln I bis III entspricht:

(= GB-A 2 035 198) describes a single-layer biaxially stretched casing of an aliphatic polyamide whose glass transition point in the dry state is at least 48°C and which may be decreased after water absorption to at least 3°C, preferably to -5°C. Polyamides which are specifically disclosed are nylon 6 (= polycaprolactam), nylon 7, nylon 6,6 (= polyamide of hexamethylenediamine and adipic acid), nylon 6,10 (= polyamide of hexamethylenediamine and sebacic acid). According to DE-A 28 50 181, the casing additionally comprises an ionomer resin, a modified ethylene-vinyl acetate copolymer and/or a quaternary copolymer containing units of ethylene, butylene, an aliphatic ethylenically unsaturated (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)carboxylic acid and an ester of this carboxylic acid with a (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkanol. This casing, after the initial cutting of the sausage, shows a reduced tendency to tear propagation. The polyamide casing according to DE-A 32 27 945 (= US-A 4 560 520 and 4 601 929) is said to have the same advantage.

EP-A 0 065 278 discloses a single- or multilayer, shrinkable flat film in which the layer or at least one layer consists of polyamide. The polyamide layer comprises a linear aliphatic (co-)polyamide and a partially aromatic (co-)polyamide. The linear aliphatic (co-)polyamide can be partially or completely replaced by an elastomeric component, such as polybutadiene, polyurethane rubber or nitrile rubber. The film is additionally stretched, but not thermoset, since it is to have a high shrinkability and high shrinkage force. These properties are caused by the special polymer combination in the polyamide layer.

In order that the finished cooked-meat sausages and scalded-emulsion sausages lose as little weight as possible during storage, a permeability to water or water



vapor as low as possible is also wanted for the casings made of thermoplastics. However, many polyamides can absorb up to 10% by weight of water. Pure polyamide casings are therefore less suitable. In order to make up for this disadvantage, multilayer casings have been developed which additionally comprise (at least) one layer of a water-vapor-impermeable polymer. Thus, the biaxially stretched casing according to EP-A 573 306 consists of a middle polyamide layer and an inner layer and an outer layer of a water-vapor-barrier polymer, eg. a polyolefin. DE-A 40 17 046 likewise discloses a three-layer biaxially stretched and thermoset casing. Here, the outer layer consists of aliphatic polyamide and/or copolyamide, the middle layer consists of polyolefin and an adhesion-promoting component and the inner layer consists of aliphatic and/or partially aromatic (co-)polyamide.

After heating to temperatures of about 80°C or above, as are attained on scalding the sausage, the casings begin to shrink. Owing to this thermal shrink, the circumference of the casing generally decreases by from 5 to 20%. The extent of the contraction also depends here on the conditions in the preceding thermosetting. Usually, during the thermosetting a transverse shrinkage of the tube of up to 40% has already taken place. Simultaneously, the diameter of the tube becomes more uniform. On scalding the sausage, the thermal shrinkage begins virtually immediately. This leads to the tension of the casing being greatest at the beginning of the scalding operation, while the emulsion in this phase is still expanding. As a result, a permanent extension of the casing can occur, which leads to its tension in the cooled sausage no longer being sufficient. In addition there is the fact that layers of oriented polyamide have

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>A22C 13/00</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/19551</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1998 (14.05.98)</p>
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 55%;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05890</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Oktober 1997 (24.10.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 45 276.7      2. November 1996 (02.11.96)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KALLE NALO GMBH [DE/DE]; Rheingastrasse 190-196, D-65203 Wiesbaden (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DELIUS, Ulrich [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 88, D-60529 Frankfurt (DE).</p> <p>(74) Anwälte: SCHWEITZER, Klaus usw.; Hoechst Aktiengesellschaft, Patent- und Lizenzabteilung, Industriepark Kalle-Albert, D-65174 Wiesbaden (DE).</p> </div> <div style="width: 40%; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, HU, JP, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.            Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </div> </div>		
<p>(54) Title: POLYAMIDE-BASED SAUSAGE SKIN WHICH CAN BE FILLED MANUALLY</p> <p>(54) Bezeichnung: MANUELL ABFÜLLBARE WURSTHÜLLE AUF POLYAMIDBASIS</p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> <math display="block">  \begin{array}{c}  \text{CO-X}_b\text{-CO-(NH-[CH}_2\text{])}_x\text{-CO)}_m\text{-E}_b \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{(A-O)}_n\text{-A-O-CO-X}_b\text{-CO-(NH-[CH}_2\text{])}_x\text{-CO)}_m\text{-E}_b  \end{array}  \quad (II)  </math> </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a biaxially stretched and thermofixed tubular seamless single- or multi-layered foodstuff skin wherein the layer, or, in the case of multi-layered skins at least one of the layers, contains a block copolymer with "hard" aliphatic polyamide blocks and "soft" aliphatic polyether blocks, the block copolymer corresponding to one of formulae (I) to (III), E<sub>a</sub>-(NH-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-CO)<sub>m</sub>-X<sub>a</sub>-(A-O)<sub>n</sub>-A-X<sub>a</sub>-(CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-NH)<sub>m</sub>-E<sub>a</sub> (I), (II), -[X-(CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-NH)<sub>o</sub>-Y-X-(A-O)<sub>p</sub>-A]- (III). The invention is particularly suitable as a skin for sausages which are to be boiled or heated in water, and does not form folds when the filling is introduced manually, that is with no or only slight pressure, i.e. without using special filling machines.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Gegenstand der Erfindung ist eine biaxial verstreckte und thermofixierte, schlauchförmige, nahtlose, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle, bei der die Schicht oder bei Mehrschichthüllen mindestens eine der Schichten ein Blockcopolymer mit "harten", aliphatischen Polyamidblöcken und "weichen", aliphatischen Polyetherblöcken enthält, wobei das Blockcopolymer einer der Formeln (I) bis (III) entspricht: (I) E<sub>a</sub>-(NH-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-CO)<sub>m</sub>-X<sub>a</sub>-(A-O)<sub>n</sub>-A-X<sub>a</sub>-(CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-NH)<sub>m</sub>-E<sub>a</sub>, (II), (III) -[X-(CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-NH)<sub>o</sub>-Y-X-(A-O)<sub>p</sub>-A]-. Sie ist insbesondere als Wursthülle für Koch- und Brühwürste geeignet und liegt auch dann faltenfrei an, wenn das Brät manuell, d.h. ohne oder mit nur geringem Druck abgefüllt wurde, also ohne Verwendung von speziellen Füllmaschinen.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

größten Teil des aufgenommenen Wassers wieder ab. Wegen der undurchlässigen Innenbeschichtung kann jedoch praktisch keine Feuchtigkeit aus dem Wurstbrät entweichen. Während des Trocknens zieht sich die Celluloseschicht stark zusammen, so daß die Hülle das erkaltete Wurstbrät straff umspannt.

5 Falten und Geleeabsatz werden so verhindert, selbst wenn das Brät - wie bei manueller Abfüllung üblich - drucklos oder mit nur geringem Druck eingefüllt wurde.

Von ihren Anwendungseigenschaften her sind die innenbeschichteten Cellulosehüllen für die manuelle Abfüllung ideal. Nachteilig an diesen Hüllen ist jedoch die aufwendige und teure Herstellung nach dem Viskoseverfahren. Dabei wird zunächst eine Cellulosexanthogenatlösung auf die zu einem Schlauch vorgeformte Faserverstärkung aufgebracht. Anschließend wird das Cellulosexanthogenat in verdünnter Schwefelsäure gefällt und zu Cellulose-

10 hydrat regeneriert. Nach dem Waschen und Trocknen der Hülle wird auf ihre Innenseite eine Polymerdispersion aufgebracht, die dann die wasserundurchlässige Beschichtung ergibt.

Sehr viel einfacher und kostengünstiger lassen sich dagegen Koch- und Brühwursthüllen durch Blasextrusion von thermoplastischen Kunststoffen herstellen. Einige Bedeutung haben hier Hüllen aus biaxial verstrecktem Polyamid erlangt. So ist in der DE-A 28 50 182 (= GB-A 2 035 198) eine einschichtige, biaxial verstreckte Hülle aus einem aliphatischen Polyamid beschrieben, dessen Glasumwandlungspunkt im trockenen Zustand mindestens 48 °C beträgt und sich nach Wasseraufnahme bis auf mindestens 3 °C, bevorzugt bis auf -5 °C, erniedrigen läßt. Konkret offenbart sind Polyamid-6 (= Polycaprolactam), Polyamid-7, Polyamid-6,6 (= Polyamid aus Hexamethylen-

20 diamin und Adipinsäure) und Polyamid-6,10 (= Polyamid aus Hexamethylen-diamin und Sebacinsäure). Gemäß der DE-A 28 50 181 enthält die Hülle

25 daneben noch ein Ionomerharz, ein modifiziertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und/ oder ein quartäres Copolymer mit Einheiten aus Ethylen, Butylen, einer aliphatischen, ethylenisch ungesättigten (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)Carbonsäure

30

## Manuell abfüllbare Wursthülle auf Polyamidbasis

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Wursthülle auf Polyamidbasis. Sie ist insbesondere für die Wurstherstellung in kleinerem Maßstab gedacht, bei der  
5 nicht automatisch, sondern manuell abgefüllt wird. Geeignet ist sie speziell für Koch- und Brühwürste.

Faserverstärkte Cellulosehüllen, die nach dem Viskoseverfahren hergestellt und mit einer wasserundurchlässigen Innenbeschichtung versehen sind,  
10 haben den größten Anteil bei der Herstellung von Koch- und Brühwürsten. An zweiter Stelle folgen die Hüllen aus thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere aus Polyamid oder Vinylidenchlorid-Copolymeren. Für die Wurstherstellung im handwerklichen Maßstab sind die innenbeschichteten, faserverstärkten Cellulosehüllen wesentlich besser geeignet als die Hüllen aus  
15 thermoplastischen Kunststoffen.

Koch- und Brühwürste werden nach dem Füllen in Wasser oder Wasserdampf bei etwa 80 °C, gelegentlich auch bei 110 bis 130 °C, gebrüht. Dabei nimmt das Volumen des Wurstbräts zu. Beim Abkühlen nimmt es dann wieder  
20 deutlich ab. Die Wursthülle muß sich dem verändernden Volumen des Wurstbräts anpassen. Insbesondere soll sie sich beim Abkühlen soweit zusammenziehen, daß keine Falten entstehen. Denn Wurst mit einer faltigen Hülle wird allgemein als "nicht mehr frisch" angesehen. Darüber hinaus sollte die Hülle soviel Spannung aufweisen, daß sich darunter nach dem Brühen  
25 keine Flüssigkeit ansammelt. Ein solcher "Gelee-Absatz" zwischen Hülle und Brät wird ebenfalls als Qualitätsmangel angesehen.

Die genannten innenbeschichteten Cellulosehüllen werden üblicherweise vor dem Füllen eingeweicht. Dabei sättigt sich die stark hygroskopische Cellulose  
30 mit Wasser. Die Wasseraufnahme liegt im allgemeinen bei 110 bis 140 Gew.-%. Gleichzeitig dehnt sich die Hülle aus ("Quellung") und wird sehr geschmeidig. In diesem Zustand wird sie mit dem Brät gefüllt. Nach dem Brühen und Abkühlen wird die Wurst getrocknet. Dabei gibt die Hülle den

und einem Ester dieser Carbonsäure mit einem (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkanol. Diese Hülle zeigt nach dem Anschneiden der Wurst eine verminderte Neigung zum Weiterreißen. Den gleichen Vorteil soll die Polyamidhülle gemäß der DE-A 32 27 945 (= US-A 4 560 520 und 4 601 929) aufweisen.

5

Damit die fertigen Koch- und Brühwürste bei der Lagerung möglichst wenig Gewicht verlieren, ist auch bei den Hüllen aus thermoplastischen Kunststoffen eine möglichst geringe Durchlässigkeit für Wasser oder Wasserdampf erwünscht. Viele Polyamide können jedoch bis zu 10 Gew.-% an Wasser aufnehmen. Reine Polyamidhüllen sind daher weniger geeignet. Um diesen Nachteil auszugleichen, wurden mehrschichtige Hüllen entwickelt, die zusätzlich (mindestens) eine Schicht aus einem wasserdampfundurchlässigen Polymer enthalten. So besteht die biaxial verstreckte Hülle gemäß der EP-A 573 306 aus einer mittleren Polyamidschicht sowie einer inneren und einer äußeren Schicht aus einem wasserdampfsperrenden Polymer, z.B. einem Polyolefin. In der DE-A 40 17 046 ist ebenfalls eine dreischichtige, biaxial verstreckte und thermofixierte Hülle offenbart. Hier besteht die äußere Schicht aus aliphatischem Polyamid und/oder Copolyamid, die mittlere aus Polyolefin und einer haftvermittelnden Komponente und die innere aus aliphatischem und/oder teilaromatischem (Co-)Polyamid.

20

Beim Erhitzen auf Temperaturen von etwa 80 °C oder mehr, wie sie beim Brühen der Wurst erreicht werden, beginnen die Hüllen zu schrumpfen. Durch diesen Thermoschrumpf vermindert sich der Umfang der Hülle allgemein um 5 bis 20%. Das Ausmaß der Kontraktion hängt dabei auch von den Bedingungen bei der vorangegangenen Thermofixierung ab. Üblicherweise findet während der Thermofixierung bereits eine Querschrumpfung des Schlauches von bis zu 40% statt. Gleichzeitig wird der Durchmesser des Schlauches gleichmäßiger. Beim Brühen der Wurst setzt der Thermoschrumpf praktisch sofort ein. Das führt dazu, daß die Spannung der Hülle zu Beginn des Brühvorgangs am größten ist, während das Brät in dieser Phase noch expandiert. Dadurch kann eine bleibende Verdehnung der Hülle eintreten, die

25

30

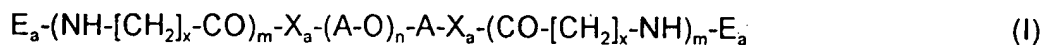
dazu führt, daß deren Spannung in der abgekühlten Wurst nicht mehr ausreicht. Hinzu kommt, daß Schichten aus orientiertem Polyamid nur eine relativ geringe Restelastizität besitzen.

5 Bei der Wurstherstellung in industriellem Maßstab wird dieses Problem gelöst, indem man das Brät unter hohem Druck einfüllt. Üblich ist, je nach Kaliber der Wursthülle, ein Fülldruck von 20 bis 40 kPa. Dafür sind jedoch speziell konstruierte Füllmaschinen erforderlich. Auf diese Weise wird eine erste (teil-)elastische Aufdehnung der Hülle erreicht. Die dabei entstehende Rückstellkraft wird - wie auch die Thermoschrumpfkraft - während des Brühens  
10 teilweise abgebaut. Die verbleibende Kraft reicht dann in der Regel gerade noch aus, um ein straffes und faltenfreies Anliegen der Hülle zu gewährleisten.

Ohne spezielle Füllmaschinen läßt sich ein hoher Fülldruck jedoch nicht  
15 erreichen. Manuell abgefüllte Polyamidhüllen sind daher nach dem Brühen und Abkühlen meist faltig und wenig ansehnlich. Daher werden im handwerklichen Bereich nach wie vor die eingangs beschriebenen innenbeschichteten Cellulosehüllen eingesetzt.

20 Es bestand daher die Aufgabe, eine durch Blasextrusion aus thermoplastischen Kunststoffen herstellbare Hülle für Koch- und Brühwürste zu entwickeln, die auch dann faltenfrei anliegt, wenn das Brät drucklos oder mit wenig Druck eingefüllt wurde, also per Hand und ohne Verwendung von speziellen Füllmaschinen.

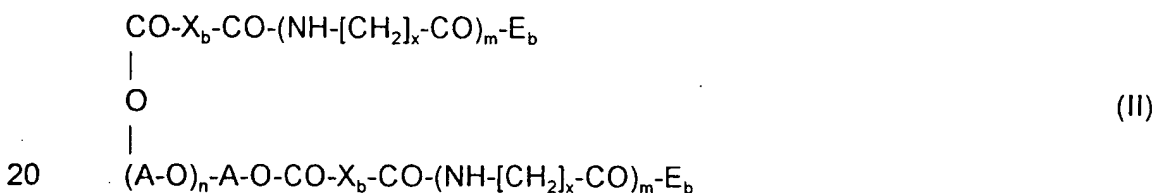
25 Gelöst wird die Aufgabe durch eine biaxial verstreckte und thermofixierte, schlauchförmige, nahtlose, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle, bei der die Schicht bzw. bei Mehrschichthüllen mindestens eine der Schichten ein Blockcopolymer mit "harten", aliphatischen Polyamidblöcken und "weichen",  
30 aliphatischen Polyetherblöcken enthält, das einer der Formeln I bis III entspricht:



worin

- 5 A ein Alkandiylrest der Formel  $-CH_2-CH_2-$  (= Ethan-1,2-diyl),  
 $-CH_2-CH(CH_3)-$  (= Propan-1,2-diyl) oder  
 $-(CH_2)_4-$  (= Butan-1,4-diyl),  
 $X_a$   $-O-$  oder  $-NH-$ ,  
 $E_a$  H,  $(C_2-C_8)$ Alkanoyl, Benzoyl oder Phenylacetyl,  
 $CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-(C_1-C_4)$ Alkyl,  
10  $CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-C_6H_5$  oder  
 $CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-CH_2-C_6H_5$ ,  
x eine ganze Zahl von 5 bis 11,  
m eine ganze Zahl von 30 bis 200 und  
n eine ganze Zahl von 4 bis 60 ist;

15



worin

- $X_b$  ein Alkandiylrest der Formel  $-[CH_2]_z-$ ,  
wobei z eine ganze Zahl von 4 bis 10 ist,  
25 *meta*- oder *para*-Phylen,  
 $-NH-(C_1-C_6)$ Alkyl- $NH-$ ,  
 $-NH-C_6H_3-(CH_3)-NH-$ ,  
 $)N-[CH_2]_{x-1}-CH_3$ ,  $-[CH_2]_z-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-$  oder  
 $-C_6H_4-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-$ ,  
30 wobei  $C_6H_4$  *meta*- oder *para*-Phylen darstellt,  
 $E_b$   $-OH$ ,  $-O-(C_1-C_7)$ Alkyl,  $-O-Phenyl$  oder  $-N-\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ [CH_2]_x \end{array}-C=O$ , und  
35 A, m und n die oben angegebene Bedeutung haben;





worin

- Y für -CO-, -CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CO- oder -CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO- steht,  
 5 wobei C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *meta*- oder *para*-Phenylen darstellt, oder  
 für -CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-,  
 -CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO- bzw.  
 -CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-,  
 wobei C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> die angegebene Bedeutung hat,  
 10 o eine ganze Zahl von 10 bis 150 und  
 p eine ganze Zahl von 4 bis 100 ist und  
 A, x und z die oben angegebene Bedeutung haben.

- Die "harten" Polyamidblöcke in dem Blockcopolymer der Formeln I bis III  
 15 haben allgemein eine Glas-Übergangstemperatur (T<sub>g</sub>) von 20 bis 80 °C,  
 während die "weichen" Polyetherblöcke eine T<sub>g</sub> von -100 bis -20 °C auf-  
 weisen. Die Laufzahl x ist bevorzugt 5, d.h. die Polyamidblöcke sind bevorzugt  
 Polycaprolactamblocke, während A bevorzugt Ethan-1,2-diyl oder Butan-1,4-  
 diyl darstellt, d.h. die Polyetherblöcke sind bevorzugt Polyethylenglykol- oder  
 20 Polybutylenglykolblöcke. Das Blockcopolymer der Formel III, in dem die harten  
 und weichen Blöcke in alternierender Folge auftreten, hat allgemein ein  
 mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 20.000 bis 70.000.

- Von den Blockcopolymeren der Formeln I und II sind solche mit m = 40 bis 100  
 25 und n = 10 bis 40 bevorzugt. Von den Blockcopolymeren der Formel III sind  
 wiederum solche mit o = 10 bis 60 und p = 20 bis 40 bevorzugt.

- Besonders bevorzugt sind Blockcopolymere der Formel I, in denen X<sub>a</sub> = -NH-  
 ist, und Blockcopolymere der Formel III, in denen X = -O- und  
 30 Y = -CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-CO- oder -CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>10</sub>-CO- ist.

Die Blockcopolymere der Formeln I, II und III sind als solche bekannt und in der US-A 4 501 861 beschrieben.

5 In einer besonderen Ausführungsform enthält diese Schicht darüber hinaus noch mindestens ein aliphatisches und/oder teilaromatisches (Co-)Polyamid, vermischt mit den Blockcopolymeren. Bevorzugte (Co-)Polyamide dieser Art sind Polyamid-6 (PA-6), PA-6/6,6 (= Copolyamid aus  $\epsilon$ -Caprolactam, Hexamethyldiamin und Adipinsäure), PA-6/12 (= Copolyamid aus  $\epsilon$ -Caprolactam und  $\omega$ -Amino-laurinsäurelactam), PA-12 (= Poly( $\omega$ -Amino-laurinsäurelactam) und PA-6I/6T (= Copolyamid aus Hexamethyldiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure). Der Anteil der zusätzlichen Polymere in dieser Schicht liegt bei bis zu 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

15 Die Schicht mit den Blockcopolymeren der Formeln I, II und/oder III kann außerdem noch durch den Zusatz von anorganischen oder organischen Pigmenten eingefärbt sein. Schließlich können auch noch weitere Zusätze vorhanden sein, insbesondere Antiblockmittel und Mittel, die die Verarbeitungseigenschaften verbessern.

20 Hergestellt wird die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle durch Blasextrusion. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann an sich geläufig. Allgemein wird darin das Polymer(gemisch) zunächst zu einer homogenen Schmelze plastifiziert und dann durch eine beheizte Ringdüse extrudiert. Auf diese Weise erhält man eine nahtlose Hülle. Der bei der Extrusion erhaltene, relativ dicke Schlauch wird zunächst schnell abgekühlt, um die Polymere im amorphen Zustand zu erhalten. Er wird dann auf die zum Verstrecken erforderliche Temperatur erwärmt und durch Blasformen verstreckt. Dabei wird der Schlauch durch den Druck eines innen befindlichen Gases (normalerweise Luft) aufgeweitet. Anschließend wird der verstreckte Schlauch teilweise thermofixiert, so daß ein Restschumpf im Bereich von 5 bis 20 % bei 80 °C verbleibt. Dabei reduziert sich das Streckverhältnis geringfügig. Das Flächenstreckverhältnis der thermofixierten Hülle liegt allgemein bei etwa 6 bis 10.

5 Eine Hülle mit etwas ungünstigeren Schrumpfeigenschaften und leicht verminderter Festigkeit erhält man, wenn der Schlauch unmittelbar nach Verlassen der Ringdüse blasverformt und anschließend ebenfalls (teilweise) thermofixiert wird. Nach dem Abkühlen werden die Hüllen üblicherweise flachgelegt und aufgerollt.

10 Für spezielle Anwendungen, z.B. wenn eine Hülle mit erhöhter Wasserdampfsperre gewünscht wird, sind mehrschichtige Hüllen von Vorteil. Die zusätzlichen Schichten bestehen bevorzugt aus Polyamiden (z.B. PA-6) oder Polyolefinen (z.B. Polyethylen oder Polypropylen). Die Polyolefine können dabei auch haftvermittelnde funktionelle Gruppen tragen. Weiterhin können die zusätzlichen Schichten aus (Co-)Polymeren mit Einheiten aus ethylenisch ungesättigten Monomeren (z.B. Vinylacetat, Vinylalkohol oder (Meth)-acrylsäure), aus Vinylidenchlorid- oder Acrylnitrilcopolymeren, aus Ionomerharzen oder Mischungen der genannten (Co-)Polymere bestehen.

20 Bei der zweischichtigen Hülle gemäß der vorliegenden Erfindung befindet sich die zusätzliche Schicht vorzugsweise innen. Ist die erfindungsgemäße Hülle dreischichtig, enthält vorzugsweise die äußere Schicht die Blockcopolymere der Formeln I, II und/oder III. Die erfindungsgemäße Mehrschichthülle umfaßt normalerweise nicht mehr als 5 Schichten.

25 Die mehrschichtigen Hüllen werden allgemein durch Coextrusion hergestellt. Die Coextrusionsdüsen werden mit zunehmender Zahl der zu extrudierenden Schichten technisch immer aufwendiger und kostspieliger, was die Zahl der Schichten begrenzt. Blasverformung und (teilweise) Thermofixierung folgen dann, wie bereits beschrieben.

30 Die erfindungsgemäße Hülle zeigt unter den Bedingungen, die beim Brühen von Koch- und Brühwurst allgemein erreicht werden, einen hohen Schrumpf. Sie besitzt in etwa "kautschukartige" Rückstelleigenschaften. Die damit - ohne

Einsatz von Füllmaschinen - hergestellten Würste sind nach dem Brühen und Abkühlen prall und faltenfrei.

5 In den folgenden Beispielen steht Gt für Gewichtsteile. Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozente.

Beispiel 1:

Ein Gemisch aus

10 70 Gt Polyamid 6 (die relative Viskosität einer 1 %igen Lösung des Polyamids in 96 %iger Schwefelsäure betrug 4) und  
30 Gt eines Blockcopolymers mit Polypropylenglykol-Blöcken und Polycaprolactam-Blöcken (®Grilon ELX 2112 der Ems-Chemie AG), dessen  
Schmelzpunkt bei 209 °C lag (bestimmt durch DSC = differential  
15 scanning calorimetry)

wurde in einem Einschneckenextruder bei 240 °C zu einer homogenen Schmelze plastifiziert und durch eine Ringdüse zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 18 mm extrudiert. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt,  
20 dann auf die zum Verstrecken erforderliche Temperatur gebracht, durch Blasformen verstreckt und schließlich thermofixiert, wobei sich das Streckverhältnis in Querrichtung um 5 % reduzierte, während es in Längsrichtung unverändert blieb. Das Flächenstreckverhältnis betrug 8,7. Die fertige Hülle hatte einen Durchmesser von 60 mm.

25

Beispiel 2:

Ein Gemisch aus

50 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1),  
30 30 Gt eines Blockcopolymers aus Poly(butan-1,4-diol)-Blöcken und Polylaurinlactam-Blöcken (®Pebax 5533 SN01 der Elf Atochem S.A.), das

einen Schmelzindex von 5 g/10 min bei 235 °C und 1 kg Belastung aufwies, und

20 Gt Polyamid 6/12 (®Grilon CF6S der Ems Chemie AG), das einen Schmelzindex von 50 g/10 min bei 190 °C und 10 kg Belastung aufwies,

5

wurde - wie im Beispiel 1 beschrieben - zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 19 mm extrudiert, verstreckt und thermofixiert. Das Flächenstreckverhältnis betrug 8,3. Die fertige Wursthülle hatte wiederum einen Durchmesser von 60 mm.

10

Beispiel 3:

Zur Herstellung einer dreischichtigen Wursthülle wurden die folgenden Gemische bereitgestellt:

15

Gemisch A:

90 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1) und

10 Gt des auch im Beispiel 1 eingesetzten Blockcopolymers;

Gemisch B:

20

70 Gt LDPE (Polyethylen niederer Dichte), das einen Schmelzindex von 0,2 g/10 min bei 190 °C und 2,16 kg Belastung auswies (®Lupolen 2441D der BASF AG), und

30 Gt LLDPE (lineares Polyethylen niederer Dichte), das durch Modifizieren mit Maleinsäureanhydrid haftvermittelnd gegenüber Polyamid ausgerüstet ist und einen Schmelzindex von 3 g/10 min bei 190 °C und 2,16 kg Belastung aufwies (®Escor CTR 2000 der Exxon);

25

Gemisch C:

85 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1) und

30

15 Gt amorphes Polyamid 6I/6T, das einen Schmelzindex von 90 g/10 min bei 275 °C und 10 kg Belastung aufwies (®Selar PA 3426 der Du Pont de Nemours Inc.).

Die Gemische wurden in drei Einschnellen-Extrudern bei jeweils 240 °C zu homogenen Schmelzen plastifiziert, anschließend in einer Dreischicht-Ringdüse zusammengeführt und zu einem dreischichtigen Schlauch mit einem Durchmesser von 29 mm coextrudiert. Der Schlauch wurde dann, wie beschrieben, verstreckt und thermofixiert. Bei der Thermofixierung verminderte sich das Querstreckverhältnis um 20 %. Das Flächenstreckverhältnis betrug danach 8,7. Der Durchmesser der fertigen Wursthülle lag bei 80 mm. Die Gesamtwandstärke der Hülle lag bei 54 µm. Darin hatte die äußere Schicht (aus dem Gemisch A) eine Dicke von 34 µm, die mittlere Schicht (aus dem Gemisch B) von 16 µm und die innere Schicht (aus dem Gemisch C) von 4 µm.

#### Beispiel 4:

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der einzigen Änderung, daß anstelle des dort verwendeten Gemisches A ein Gemisch A aus

70 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1) und  
30 Gt des Blockcopolymers gemäß Beispiel 1

eingesetzt wurde.

Wie im Beispiel 3 beschrieben, wurde ein dreischichtiger Schlauch mit einem Durchmesser von 28 mm coextrudiert, verstreckt und thermofixiert. Das Flächenstreckverhältnis lag bei 9. Der Durchmesser der fertigen Hülle betrug 80 mm. Bei einer Gesamtwandstärke der Hülle von 51 µm hatte die äußere Schicht (aus dem Gemisch A) eine Dicke von 30 µm, die mittlere Schicht (aus dem Gemisch B) eine Dicke von 15 µm und die innere Schicht (aus dem Gemisch C) eine Dicke von 6 µm.

#### Beispiel 5:

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der einzigen Änderung, daß anstelle des dort eingesetzten Gemisches A ein Gemisch A aus

65 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1),  
20 Gt des auch im Beispiel 2 verwendeten Blockcopolymers und  
15 Gt Polyamid 6/12 (wie im Beispiel 2)

5 verwendet wurde. Der Durchmesser der fertigen Hülle betrug 80 mm, ihr  
Flächenstreckverhältnis lag bei 7,9. Bei einer Gesamtwandstärke der Hülle  
von 56 µm hatte die äußere Schicht (aus dem Gemisch A) eine Dicke von 35  
µm, die mittlere (aus dem Gemisch B) eine Dicke von 15 µm und die innere  
(aus dem Gemisch C) eine Dicke von 6 µm.

10

Beispiel 6:

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der einzigen Änderung, daß anstelle des dort  
verwendeten Gemisches A ein Gemisch A aus

15 50 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 19,  
30 Gt des auch im Beispiel 2 verwendeten Blockcopolymers und  
20 Gt Polyamid 6/12 (wie im Beispiel 2)

eingesetzt wurde. Der Durchmesser der fertigen Hülle lag bei 80 mm. Das  
20 Flächenstreckverhältnis betrug 9,0. Bei einer Gesamtwandstärke der Hülle von  
52 µm hatte die äußere Schicht (aus dem Gemisch A) eine Dicke von 32 µm,  
die mittlere (aus dem Gemisch B) eine Dicke von 14 µm und die innere (aus  
dem Gemisch C) eine Dicke von 6 µm.

25 Vergleichsbeispiel 1:

Gemäß der DE-A 28 50 182 wurde das auch im Beispiel 1 verwendete  
Polyamid 6 nach dem dort angegebenen Verfahren zu einem Schlauch mit  
einem Durchmesser von 19 mm extrudiert, der dann wie beschrieben  
verstreckt und thermofixiert wurde. Das Flächenstreckverhältnis der fertigen  
30 Hülle lag bei 8,3, ihr Durchmesser betrug 60 mm.

◦  
Vergleichsbeispiel 2:

Gemäß der DE-A 40 17 046 wurden

- 5      Komponente A:      Polyamid 6 (wie im Beispiel 1),  
Gemisch B    :      identisch mit Gemisch B im Beispiel 3 und  
Gemisch C:      identisch mit Gemisch C im Beispiel 3

10      wie dort beschrieben zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 29 mm  
coextrudiert, verstreckt und thermofixiert. Bei der Thermofixierung verringerte  
sich das Querstreckverhältnis um 20 %. Das Flächenstreckverhältnis der  
fertigen Hülle lag bei 7,9, ihr Durchmesser betrug 52 mm. Bei einer  
Gesamtwandstärke der Hülle von 52 µm hatte die äußere Schicht (aus der  
Komponente A) eine Dicke von 31 µm, die mittlere (aus dem Gemisch B) eine  
Dicke von 13 µm und die innere (aus dem Gemisch C) eine Dicke von 8 µm.

15

Die Meßwerte in der folgenden Tabelle zeigen die Überlegenheit der  
erfindungsgemäßen Hülle gegenüber den aus dem Stand der Technik  
bekannten. In der Tabelle bedeutet:

- 20      1)      gemessen nach DIN 53 455 an einem 30 min lang gewässerten Streifen  
von 15 mm Breite bei einer Einspannlänge von 50 mm;
- 25      2)      bezeichnet die Zugspannung, die bei der Prüfung nach DIN 53 455  
angewendet werden muß, um den 30 min lang gewässerten Streifen  
von 15 mm Breite bei der Einspannlänge von 50 mm und einer  
Dehnungsgeschwindigkeit von 50 mm/min um 5 % zu dehnen;
- 30      3)      prozentuale Zunahme des äußeren Umfangs von Schlauchabschnitten,  
die zuvor 30 min lang gewässert und anschließend bis zum Erreichen  
des angegebenen Innendrucks aufgeblasen worden sind;
- 4)      nach 15 min Lagerung in Wasser von 80 °C;

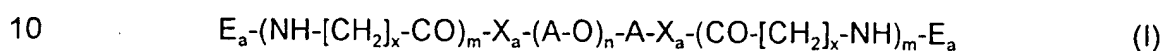


- 5) Die Hülle wurde einseitig mit Luft einer relative Feuchte (r.H.) von 85 % bei 20 °C beaufschlagt. Die Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit erfolgte nach DIN 53 122.
- 5      6) subjektive Beurteilung einer 30 min lang gewässerten Hülle. Die Zahlen bedeuten: 1: extrem weich; 2 = sehr weich; 3 = weich und 4 = mittel.
- 10      7) Die Hülle wurde per Hand mit feinkörnigem Brühwurstbrät bei konstantem, geringen Fülldruck gefüllt und mit Metallclips verschlossen. Anschließend wurden die Würste in einem Brühschrank 60 min lang bei 78 °C und 100 % r.H. gegart. Nach dem Abkühlen auf 7 °C wurden Aussehen und Konsistenz beurteilt.

Bei- spiel	Folien- stärke	Reiß- spannung 1)		σ <sub>q</sub> quer 2)	Querdehnung 3)			Schrumpf quer 4)	Wasserdampf- durchlässigkeit 5)	Flexibi- lität 6)	"Sitz" der Hülle 7)
		N/mm <sup>2</sup>	in % bei		in %	g/m <sup>2</sup> ·Tag					
Nr.	in μm	längs	quer	N/mm <sup>2</sup>	15kPa	25kPa	in %				
1	34	137	135	11,3	3,6	7,0	10		37,4	2	faltenfrei, prall
2	36	96	89	8,2	3,4	6,5	13		31,0	1	faltenfrei, prall
3	54	147	143	14,0	2,8	5,4	8		3,6	2	faltenfrei, prall
4	51	113	111	11,5	4,1	8,0	8		3,9	1	faltenfrei, prall
5	56	94	96	11,9	3,3	6,2	9		4,0	2	faltenfrei, prall
6	52	92	88	8,0	3,7	7,2	8		4,2	1	faltenfrei, prall
V1	35	133	177	15,1	2,3	4,8	10		26,2	4	faltig
V2	52	110	109	14,6	2,4	5,1	8		3,8	3	leicht faltig

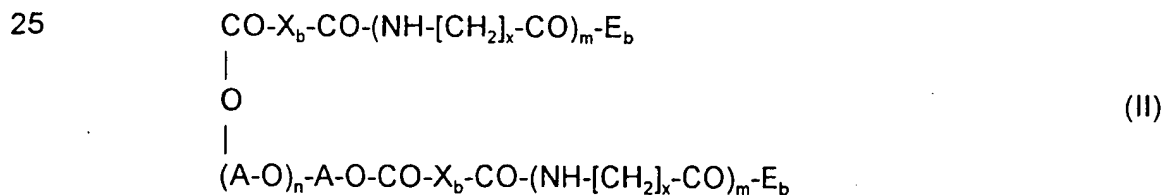
Patentansprüche

1. Biaxial verstreckte und thermofixierte, schlauchförmige, nahtlose, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle, bei der die Schicht bzw. bei Mehrschichthüllen mindestens eine der Schichten ein Blockcopolymer mit "harten", aliphatischen Polyamidblöcken und "weichen", aliphatischen Polyetherblöcken enthält, das einer der Formeln I bis III entspricht:



worin

- A ein Alkandiylrest der Formel  $-CH_2-CH_2-$  (= Ethan-1,2-diyl),  
 $-CH_2-CH(CH_3)-$  (= Propan-1,2-diyl) oder  
 $15 \quad -(CH_2)_4-$  (= Butan-1,4-diyl),  
 $X_a$   $-O-$  oder  $-NH-$ ,  
 $E_a$  H,  $(C_2-C_8)$ Alkanoyl, Benzoyl oder Phenylacetyl,  
 $CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-(C_1-C_4)$ Alkyl,  
 $CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-C_6H_5$  oder  
 $20 \quad CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-CH_2-C_6H_5$ ,  
 $x$  eine ganze Zahl von 5 bis 11,  
 $m$  eine ganze Zahl von 30 bis 200 und  
 $n$  eine ganze Zahl von 4 bis 60 ist;



30

worin

- $X_b$  ein Alkandiylrest der Formel  $-[CH_2]_z-$ ,  
wobei  $z$  eine ganze Zahl von 4 bis 10 ist,

- $meta$ - oder  $para$ -Phenylene,  
 $-NH-(C_1-C_6)Alkyl-NH-$ ,  
 $-NH-C_6H_3-(CH_3)-NH-$ ,  
 $\rangle N-[CH_2]_{x-1}-CH_3$ ,  $-[CH_2]_z-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-$  oder  
 $-C_6H_4-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-$ ,  
 wobei  $C_6H_4$   $meta$ - oder  $para$ -Phenylene darstellt,  
 $E_b$   $-OH$ ,  $-O-(C_1-C_7)Alkyl$ ,  $-O-Phenyl$  oder  $-N-\underset{\substack{| \\ [CH_2]_x}}{C=O}$ , und  
 A, m und n die oben angegebene Bedeutung haben;  
 $-[X-(CO-[CH_2]_x-NH)_o-Y-X-(A-O)_p-A]-$  (III)  
 worin  
 Y für  $-CO-$ ,  $-CO-[CH_2]_z-CO-$  oder  $-CO-C_6H_4-CO-$  steht, wobei  $C_6H_4$   
 $meta$ - oder  $para$ -Phenylene darstellt, oder  
 für  $-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-$ ,  
 $-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-[CH_2]_z-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-$  bzw.  
 $-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-C_6H_4-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-$ , wobei  
 $C_6H_4$  die angegebene Bedeutung hat,  
 o eine ganze Zahl von 10 bis 150 und  
 p eine ganze Zahl von 4 bis 100 ist und  
 A, x und z die oben angegebene Bedeutung haben.  
 2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
 die harten Polyamidblöcke in den Blockcopolymeren der Formeln I bis  
 III eine Glas-Übergangstemperatur ( $T_g$ ) von 20 bis 80 °C und die  
 weichen Polyetherblöcke eine  $T_g$  von -100 bis -20 °C aufweisen.  
 3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, oder 2, dadurch gekenn-  
 zeichnet, daß die Polyamidblöcke Polycaprolactamblocke sind, und die  
 Polyetherblöcke Polyethylenglykol- oder Polybutylenglykolblöcke sind.

4. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Blockcopolymeren der Formeln I und II  $m = 40$  bis  $100$  und  $n = 10$  bis  $40$  ist, und in den Blockcopolymeren der Formel III  $o = 10$  bis  $60$  und  $p = 20$  bis  $40$  ist.
- 5
5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mindestens ein aliphatisches und/oder teilaromatisches (Co-)Polyamid, vermischt mit den übrigen Bestandteilen, enthält.
- 10
6. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das (Co-)Polyamid Polyamid-6, Polyamid-6/6,6, Polyamid-6/12, Polyamid-12 oder Polyamid-6I/6T ist.
- 15
7. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des (Co-)Polyamids bei bis zu  $85$  Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht, liegt.
- 20
8. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht anorganische oder organische Pigmente enthält.
- 25
9. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, durch gekennzeichnet, daß sie mehrschichtig ist und die weiteren Schichten aus Polyamiden oder Polyolefinen bestehen.
- 30
10. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Blasformen verstreckt ist und durch eine beheizte Ringdüse extrudiert wird.
11. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Flächenstreckverhältnis von etwa  $6$  bis  $10$  aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 97/05890

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A22C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 065 278 A (FELDMÜHLE AG) 24 November 1982 see page 9, line 11 - page 10, line 22 see page 14, line 15 - line 19; claims 1-19	1-11
Y	DE 32 27 945 A (NATURIN-WERK BECKER & CO.) 2 February 1984 cited in the application see claims 1-20	1-11
Y	EP 0 737 709 A (ELF ATOCHEM S.A.) 16 October 1996 see page 2, line 3 - line 4; claims 1-8	1-11

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 1998

Date of mailing of the international search report

12/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

# INTERN ONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/05890

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 501 861 A (J. C. WOODBREY) 26 February 1985 cited in the application see column 4, line 56 - column 8, line 37; claims 1-35	1-11
A	EP 0 116 288 A (INTERMEDICAT GMBH) 22 August 1984 see claims 1-6	1
A	WO 96 17003 A (ELF ATOCHEM S.A.) 6 June 1996 see claims 1-4	1
A	EP 0 473 091 A (VISKASE CORPORATION) 4 March 1992 see claims 1-10, 33-65	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 97/05890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 65278 A	24-11-82	DE 3218017 A US 4486507 A JP 58028352 A	02-12-82 04-12-84 19-02-83
DE 3227945 A	02-02-84	AU 567881 B AU 1731183 A CA 1228259 A DK 343383 A,B, EP 0103699 A FI 832715 A JP 1694035 C JP 3056531 B JP 59085717 A US 4601929 A US 4560520 A	10-12-87 02-02-84 20-10-87 28-01-84 28-03-84 28-01-84 17-09-92 28-08-91 17-05-84 22-07-86 24-12-85
EP 737709 A	16-10-96	CA 2173816 A CN 1137471 A JP 8283432 A NO 961402 A	12-10-96 11-12-96 29-10-96 14-10-96
US 4501861 A	26-02-85	NONE	
EP 116288 A	22-08-84	DE 3300944 A BR 8400132 A DK 9884 A FI 840092 A JP 59140224 A	19-07-84 21-08-84 14-07-84 14-07-84 11-08-84
WO 9617003 A	06-06-96	CA 2182035 A CN 1139939 A DE 19581427 T EP 0742809 A FI 963042 A JP 9508941 T NO 963220 A	06-06-96 08-01-97 16-01-97 20-11-96 01-08-96 09-09-97 01-08-96
EP 473091 A	04-03-92	AT 132075 T AU 636054 B AU 8274791 A	15-01-96 08-04-93 05-03-92



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 473091 A		CA 2049271 A	01-03-92
		DE 69115798 D	08-02-96
		DE 69115798 T	23-05-96
		ES 2081404 T	01-03-96
		JP 2687191 B	08-12-97
		JP 7003045 A	06-01-95
		NO 180640 B	10-02-97
		PT 98789 A	29-10-93
		US 5382391 A	17-01-95
		US 5374457 A	20-12-94
		US 5288532 A	22-02-94

## HERCHENBERICHT

PCT/EP 97/05890

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 A22C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 065 278 A (FELDMÜHLE AG) 24. November 1982 siehe Seite 9, Zeile 11 - Seite 10, Zeile 22 siehe Seite 14, Zeile 15 - Zeile 19; Ansprüche 1-19	1-11
Y	DE 32 27 945 A (NATURIN-WERK BECKER & CO.) 2. Februar 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-20	1-11
Y	EP 0 737 709 A (ELF ATOCHEM S.A.) 16. Oktober 1996 siehe Seite 2, Zeile 3 - Zeile 4; Ansprüche 1-8	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem bevorzugten Prioritätstag erfolgt.

dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

**"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:** die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. März 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/03/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

**Bevollmächtigter Bediensteter**

Permentier, W

# INTERNATIONALI RECHERCHENBERICHT

ern. .ales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05890

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 501 861 A (J. C. WOODBREY) 26.Februar 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 4, Zeile 56 - Spalte 8, Zeile 37; Ansprüche 1-35 ---	1-11
A	EP 0 116 288 A (INTERMEDICAT GMBH) 22.August 1984 siehe Ansprüche 1-6 ---	1
A	WO 96 17003 A (ELF ATOCHEM S.A.) 6.Juni 1996 siehe Ansprüche 1-4 ---	1
A	EP 0 473 091 A (VISKASE CORPORATION) 4.März 1992 siehe Ansprüche 1-10, 33-65 -----	1

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/05890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 65278 A	24-11-82	DE 3218017 A US 4486507 A JP 58028352 A	02-12-82 04-12-84 19-02-83
DE 3227945 A	02-02-84	AU 567881 B AU 1731183 A CA 1228259 A DK 343383 A,B, EP 0103699 A FI 832715 A JP 1694035 C JP 3056531 B JP 59085717 A US 4601929 A US 4560520 A	10-12-87 02-02-84 20-10-87 28-01-84 28-03-84 28-01-84 17-09-92 28-08-91 17-05-84 22-07-86 24-12-85
EP 737709 A	16-10-96	CA 2173816 A CN 1137471 A JP 8283432 A NO 961402 A	12-10-96 11-12-96 29-10-96 14-10-96
US 4501861 A	26-02-85	KEINE	
EP 116288 A	22-08-84	DE 3300944 A BR 8400132 A DK 9884 A FI 840092 A JP 59140224 A	19-07-84 21-08-84 14-07-84 14-07-84 11-08-84
WO 9617003 A	06-06-96	CA 2182035 A CN 1139939 A DE 19581427 T EP 0742809 A FI 963042 A JP 9508941 T NO 963220 A	06-06-96 08-01-97 16-01-97 20-11-96 01-08-96 09-09-97 01-08-96
EP 473091 A	04-03-92	AT 132075 T AU 636054 B AU 8274791 A	15-01-96 08-04-93 05-03-92

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Arna des Aktenzeichen

PCT/EP 97/05890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 473091 A		CA 2049271 A	01-03-92
		DE 69115798 D	08-02-96
		DE 69115798 T	23-05-96
		ES 2081404 T	01-03-96
		JP 2687191 B	08-12-97
		JP 7003045 A	06-01-95
		NO 180640 B	10-02-97
		PT 98789 A	29-10-93
		US 5382391 A	17-01-95
		US 5374457 A	20-12-94
		US 5288532 A	22-02-94